

1,138,226 Vinyl polymers are obtained by the polymerisation of mixtures of monomers with powder-form polymers in presence of a sulphinic acid, sulphinic acid derivative or easily soluble sulphinate, and of a quaternary base or a salt of a quaternary base which cannot form an intramolecular salt. The method is particularly applicable to the setting of methyl methacrylate / polymethylmethacrylate doughs in dental technology. In an example, methyl methacrylate contng. 2% benzenesulphinic acid and 0.5% lauryldibutylbenzyl ammonium chloride is mixed with polymethylmethacrylate powder to give a paste which polymerises at 18°C over the course of 8 mins., to give a hard, glossy and light-fast product. 29. 6. 53. KULZER & CO. G.m.b.H.



AUSLEGESCHRIFT 1 138 226

C 7820 IV d/39c

ANMELDETAG: 29. JUNI 1953

BEKANNTMACHUNG
 DER ANMELDUNG
 UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 18. OKTOBER 1962

1

Es ist bekannt, bei der Polymerisation von Vinylverbindungen, wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester oder Styrol, Mischungen von Monomeren mit bereits polymerisierten Verbindungen zu verwenden, wobei sich aus dem flüssigen Monomeren und dem vorzugsweise in Pulverform benutzten Polymeren eine teig- oder pastenförmige Masse herstellen läßt, die gut verformt und insbesondere auch leicht in Formen aller Art, in denen man die Polymerisation durchführt, eingebracht werden kann. Bei diesem Verfahren kommt man, soweit es sich um Formstücke beliebiger Art, beispielsweise nach Zahnprothesen oder Kunstzähnen, handelt, bei denen es auf längere Dauer und höhere Temperaturen der Polymerisation nicht ankommt, mit den üblichen Polymerisationsbeschleunigern, wie Peroxyden, aus. Will man jedoch auf diese Weise in kurzer Zeit und bei niedrigen Temperaturen Polymerisate herstellen, beispielsweise in der Dentaltechnik Füllungen oder Reparaturen im Munde des Patienten, so sind besondere Polymerisationskatalysatoren nötig, die zu hohe Polymerisationstemperaturen oder zu lange Polymerisationszeiten vermeiden und somit das Arbeiten bei niederen Temperaturen in kurzen Zeiten gestatten.

Um bereits bei niederen Temperaturen, beispielsweise Zimmertemperatur, die Polymerisation der Vinylverbindungen durchführen zu können, hat man unter anderem als Katalysatoren tertiäre Amine, vorzugsweise in Kombination mit den vorbekannten Perverbindungen, und auch Sulfinsäuren eingesetzt.

In einem älteren Vorschlag wurde die Herstellung von Polymerisaten aus Vinylverbindungen durch Mischen von deren Monomeren mit pulverförmigen polymeren Vinylverbindungen und Polymerisieren dieser Mischungen in Gegenwart eines schwerlöslichen Salzes einer Sulfinsäure und eines quaternären Ammoniumsalzes und/oder eines Alkali- oder Ammoniumchlorids oder -sulfats sowie einer Säure beschrieben.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, die Herstellung von Polymerisaten aus Vinylverbindungen mittels schwefelhaltiger Polymerisationsbeschleuniger in Gegenwart eines Hydrochlorids einer ein intramolekulares Salz bildenden quaternären Base vorzunehmen, nämlich einer Verbindung aus der Klasse der Betaine.

Nunmehr wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus Vinylverbindungen durch Polymerisation einer Mischung von monomeren mit pulverförmigen polymeren Vinylverbindungen in Gegenwart einer Sulfinsäure oder eines nicht schwer-

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus Vinylverbindungen

Anmelder:

Kulzer & Co. G. m. b. H.,
 Bad Homburg v. d. Höhe

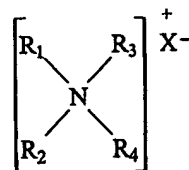
Dr. phil. Carlo Rossetti, Aarau (Schweiz),
 ist als Erfinder genannt worden

2

löslichen Salzes einer Sulfinsäure oder eines sonstigen Derivates einer Sulfinsäure gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Gegenwart einer solchen quaternären Base oder eines Salzes einer solchen quaternären Base, die kein intramolekulares Salz bildet, insbesondere eines Chlorids, durchgeführt wird.

Die Wirkung des Katalysatorsystems der Erfindung liegt über der Wirkung der einzelnen Komponenten, insbesondere ist die Wirksamkeit weit größer als die der Sulfinsäuren oder der Vereinigung eines Sulfins mit einer Säure.

Als quaternäre Basen oder Salze quaternärer Basen, die keine intramolekularen Salze bilden, kommen in erster Linie, insbesondere auch im Hinblick auf ihre leichte Zugänglichkeit, Ammoniumbasen oder ihre Salze in Betracht, also Derivate des Ammoniaks. In der allgemein üblichen Nomenklatur sind hier solche Verbindungen zu verstehen, die vier organische Reste am Stickstoffatom tragen und daher allgemein wie folgt zu formulieren sind:



Hierbei sind R_1 , R_2 , R_3 und R_4 organische Reste, die teilweise oder ganz identisch sein können. X^- bedeutet im Fall einer Ammoniumbase den Hydroxylrest OH^- , im Fall eines Ammoniumsalzes einen Säurerest, und befindet sich außerhalb des Komplexes in ionogener Bindung. Als quaternäre Ammoniumverbindungen können beispielsweise solche mit nie-

derep oder höheren Alkyl-, Aryl- oder Aralkylresten verwendet werden, wobei diese Reste gegebenenfalls auch substituiert sein können und wobei Verbindungen mit mindestens einem Aryl- oder Aralkyl- oder höherem Alkylrest bevorzugt werden. Es kommen einheitliche oder gemischte alkylierte bzw. arylierte oder aralkylierte Verbindungen in Frage, beispielsweise Tetraalkylammoniumsalze, Tetraaryl-(oder aralkyl)-ammoniumverbindungen, Trialkylmonoaryl-(oder aralkyl)-ammoniumsalze, wobei weitere Variationen dadurch möglich sind, daß im einzelnen Falle die Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste untereinander gleich oder verschieden sein können. Bewährt haben sich bei dem Verfahren gemäß der Erfindung Diisobutylphenoxyäthoxyäthylbenzylammoniumhydroxyd und die Chloride Tetraethylammoniumchlorid, Tributylstearylammmoniumchlorid, Stearyl dimethylbenzylammoniumchlorid, Diisobutylphenoxyäthoxyäthyl dimethylbenzylammoniumchlorid und Lauryldibutylbenzylammoniumchlorid.

Außer Ammoniumverbindungen können auch andere der sogenannten Oniumverbindungen, die keine intramolekularen Salze bilden, verwendet werden, wie Oxonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Stibonium- und Arsoniumverbindungen in Form der freien Basen oder ihrer Salze, ebenso die Salze quaternärer Äthyleniminbasen.

Die erfindungsgemäße Mitverwendung der genannten Verbindungen ermöglicht es, an Stelle von schwerlöslichen Salzen der Sulfinsäuren auch leichter lösliche Sulfinate oder die Sulfinsäuren selbst oder andere ihrer Derivate zu verwenden. In Frage kommen sowohl aliphatische als auch aromatische Sulfinsäuren, beispielsweise Benzolsulfinsäure, Toluolsulfinsäure oder Naphthalinsulfinsäure.

Als nicht schwerlösliche Salze der Sulfinsäuren sind beispielsweise die Alkali- und Ammoniumsalze, wie Ammoniumbenzolsulfinat, zu verwenden.

Die Polymerisation kann in manchen Fällen noch dadurch weiter beschleunigt werden, daß man neben Sulfinsäuren, deren Salzen oder sonstigen Derivaten noch eine andere Säure, beispielsweise Phosphorsäure, unterphosphorige Säure oder Borsäure, und gegebenenfalls ein Alkali- oder Erdalkalisalz, insbesondere ein Alkalichlorid oder -sulfat, verwendet. Auch in diesen Fällen muß gemäß der vorliegenden Erfindung stets eine quaternäre Base oder ein Salz einer quaternären Base, die kein intramolekulares Salz bildet, zugegen sein, um die oben besprochene Kombinationwirkung zu erreichen.

Der Vorteil, der erfindungsgemäß durch die Anwesenheit der quaternären Basen oder ihrer Salze bei der Polymerisation mit Sulfinsäuren oder sulfinsäuren Salzen erreicht wird, liegt vor allem darin, daß die Menge der zu verwendenden Schwefelverbindungen wesentlich herabgesetzt werden kann, beispielsweise auf etwa ein Zehntel zur Erzielung des gleichen Polymerisationseffektes. Dies bringt bedeutende Fortschritte mit sich. Abgesehen davon, daß das neue Verfahren einfach durchführbar ist und leichtverarbeitbare geschmeidige Mischungen aus Monomeren und Polymerem ergibt, sind die nach dem Verfahren der Erfindung gewonnenen Endpolymerisate, einerlei wie hoch der Peroxyidgehalt in dem in üblicher Weise hergestellten Polymeren ist, doch farbbeständig gegenüber Ultraviolettbestrahlung; sie neigen nicht zum Vergilben und sind bedeutend wasserbeständiger.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist für die Verarbeitung des monomeren Methacrylsäurementhyl-esters zusammen mit seinem Polymeren besonders geeignet, wie sie beispielsweise in der Dentaltechnik für die Herstellung von Prothesen, Füllungen, künstlichen Zähnen und bei Reparaturen angewandt wird.

Die Auswahl der Stoffe und die Mengenverhältnisse der einzelnen erfindungsgemäß anzuwendenden Zusätze sowie die Art und Weise der Zugabe zu dem Polymerisationsansatz richtet sich insbesondere nach dem Verwendungszweck des Polymerisats. Man kann beispielsweise die Sulfinsäure und das Salz einer quaternären Base der monomeren polymerisierbaren Verbindung zugeben und dieser Mischung das Polymere, das zweckmäßig in Pulverform vorliegt, zumischen, und zwar in einer Menge, die einen gut verarbeitbaren Teig ergibt.

Neben den erfindungsgemäßen Zusätzen können dem polymerisierenden Gemisch noch weitere Stoffe, wie sie bisher für Polymerisationsansätze üblich waren, zugegeben werden. Beispielsweise kann das Monomere durch Hydrochinon oder ein anderes Stabilisierungsmittel gegen vorzeitige Polymerisation gesichert werden. Auch dem pulverförmigen Polymeren können neben den anderen von jeher üblichen Zusatzstoffen noch Füll- und/oder Farbstoffe zugesetzt werden.

Die besondere Wirksamkeit des Verfahrens gemäß der Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

Monomeres Methacrylsäuremethylester, der 20% Benzolsulfinsäure enthält, wird 0,5% Diisobutylphenoxyäthoxyäthyl dimethylbenzylammoniumhydroxyd zugesetzt. Hierzu wird so viel pulverförmiger Polymethacrylsäuremethylester zugegeben, bis sich eine leicht verarbeitbare Paste bildet. Schon bei 18°C Raumtemperatur setzt die Polymerisation ein und ist nach 8 Minuten beendet.

Beispiel 2

Methacrylsäuremethylester, der 20% Benzolsulfinsäure und 0,5% Lauryldibutylbenzylammoniumchlorid enthält, wird mit so viel pulverförmigem Polymethacrylsäuremethylester vermischt, bis sich eine leicht verarbeitbare Paste bildet. Schon bei 18°C Raumtemperatur setzt die Polymerisation ein und ist bereits nach 8 Minuten beendet. Das so erhaltene Polymerisat ist hart, glänzend und weitgehend lichtecht.

Beispiel 3

1500 g Polymethacrylsäuremethylester werden mit 7,5 g benzolsulfinsaurem Ammonium und 3 g Titan-dioxyd gemischt. In 2000 g mit Hydrochinon stabilisiertem Methacrylsäuremethylester werden 7 g Stearyl dimethylbenzylammoniumchlorid und 8,5 g Phosphorsäure gelöst. Von dieser Lösung wird so viel in die zuerst genannte Pulvermischung eingebracht, bis eine noch gut knetbare Masse entsteht. Bei der in etwa 7 Minuten beendeten Härtung dieser Masse ergibt sich ein weißes, leicht durchscheinendes Polymerisat.

Beispiel 4

Aus 150 g Polymethacrylsäuremethylester, 0,75 g benzolsulfinsaurem Ammonium und 0,3 g Titan-

dioxyd wird eine Mischung hergestellt. In 200 g mit Hydrochinon stabilisiertem Methacrylsäuremethylester werden 0,72 g N-Äthyl-N-benzyl-spirocyclo-hexyläthylenimoniumchlorid (F. 216°C) und 0,85 g Phosphorsäure gelöst. Von dieser Lösung wird sodann so viel in die zuerst genannte Pulvermischung eingerührt, bis eine noch gut knetbare Masse gebildet ist. Diese Masse erhärtet bei Raumtemperatur in etwa 10 Minuten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus Vinylverbindungen durch Polymerisation einer Mischung von Monomeren mit pulverförmigen polymeren Vinylverbindungen in Gegenwart einer Sulfinsäure oder eines nicht schwerlöslichen Salzes einer Sulfinsäure oder eines sonstigen Derivates einer Sulfinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart einer solchen quaternären Base oder

eines Salzes einer solchen quaternären Base, die kein intramolekulares Salz bildet, insbesondere eines Chlorids, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man neben der Sulfinsäure, dem nicht schwerlöslichen Salz oder dem sonstigen Derivat der Sulfinsäure zusätzlich eine andere Säure, gegebenenfalls zusammen mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomere Verbindung Methacrylsäuremethylester und als polymere Verbindung Polymethacrylsäuremethylester verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 462 354.

In Betracht gezogene ältere Patente:
Deutsches Patent Nr. 1 003 448.